



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 36 663 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 36 663.9  
㉔ Anmeldetag: 13. 8. 1998  
㉕ Offenlegungstag: 17. 2. 2000

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 F 4/643**  
C 08 F 10/00  
C 07 F 17/00  
// (C08F 210/00,  
236:04)

DE 198 36 663 A 1

⑦① Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Langstein, Gerhard, Dr., 51515 Kürten, DE;  
Bochmann, Manfred, Prof. Dr., Norwich, GB;  
Dawson, David M., Buckinghamshire, GB; Carr,  
Andrew G., Lancashire, GB; Commander, Ron, Dr.,  
Sarnia, CA

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Polyisooolefinen mittels neuer Initiatorsysteme vom Metallocen-Typ

⑤⑦ Polyisooolefine werden hergestellt, indem man Isoolefine, gegebenenfalls mit konjugierten oder nichtkonjugierten Dienen und/oder kationisch polymerisierbaren, ein- oder mehrfach ungesättigten Verbindungen bei Temperaturen von -100°C bis +100°C und Drücken von 0,1 bis 100 bar in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase polymerisiert in Gegenwart von Initiatorsystemen, bestehend aus den Komponenten A), B) und/oder C):

A)  $(Cp^*_2MH_2)_2$ ;  $(Cp^*)_2MH_2$

B)  $BR^3R^4R^5$  und/oder

C)  $[CPh_3]^+[BR^6R^7R^8R^9]^-$ ,

worin

$Cp^*$  ein gegebenenfalls substituierter Cyclopentadienylrest ist,

M für Titan, Zirkonium und Hafnium stehen kann und  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl- oder  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl- oder  $C_6$ - $C_8$ -Arylgruppen, die ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können, stehen.

DE 198 36 663 A 1

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisooolefinen durch Polymerisation in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, gegebenenfalls in Gegenwart von konjugierten oder nichtkonjugierten Dienen und/oder kationisch polymerisierbaren, ein- oder mehrfach ungesättigten Verbindungen in Gegenwart von neuen Initiatorsystemen. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung neue Initiatorsysteme insbesondere für die Polymerisation von Isoolefinen.

Die kationische Polymerisation von Isoolefinen, ganz besonders von Isobuten, ist seit langem bekannt und in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben (siehe z. B. J. P. Kennedy, E. Marechal, Carbocationic Polymerization, 1982, A. Gandini und H. Cheradame in "Advances in Polymer Science", Band 34/35 (1980)). Als Initiatoren für die Polymerisation werden nach dem Stand der Technik Lewis-Säuren oder Protonensäuren verwendet. Die Polymerisation wird bevorzugt in Gegenwart von halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Methylchlorid oder Methylenchlorid, durchgeführt. Nachteilig bei den Verfahren nach dem Stand der Technik ist jedoch, daß die zur Herstellung von Butylkautschuk verwendeten Comonomeren, wie Isopren, zu einer sehr starken Absenkung des Molekulargewichts im Vergleich zu den Homopolymeren und vor allem bei höheren Polymerisationstemperaturen zu unbrauchbaren Produkten führen.

Dies gilt auch für die aus US 5 448 001 bekannten Initiatorsysteme vom Metallocen-Typ und ebenfalls für die von T. D. Shaffer et al. in J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., Vol. 35, 329-344 (1997) beschriebenen Initiatorsysteme mit nichtkoordinierenden Anionen. In der WO 97/44370 wird die Copolymerisation von Ethylen mit Isoolefinen unter Verwendung von Metallocenkatalysatoren beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, ein Initiatorsystem zur Verfügung zu stellen, mit dem Isoolefine und Diene auch bei höheren Temperaturen zu hochmolekularen Produkten copolymerisiert werden können.

Es wurde nun gefunden, daß hochmolekulare Butylkautschuke bei erhöhten Temperaturen und in gut beherrschbarer Weise hergestellt werden können, wenn man die Polymerisation in Gegenwart eines Initiatorsystems durchführt, das auf einer mono- und/oder dimeren Titan-, Zirkonium- oder Hafniumcyclopentadienylhydridverbindung und einer Borverbindung basiert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Butylkautschuk, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Isoolefine der Formel  $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{R}^2$  mit  $\text{R}^1$  für Methyl und  $\text{R}^2$  für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkyl oder  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$ -Cycloalkyl, gegebenenfalls mit konjugierten oder nichtkonjugierten Dienen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder kationisch polymerisierbaren, ein- oder mehrfach ungesättigten Verbindungen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, bei Temperaturen von  $-100^\circ\text{C}$  bis  $+100^\circ\text{C}$  und Drücken von 0,1 bis 100 bar in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase polymerisiert in Gegenwart von Initiatorsystemen bestehend aus den Komponenten A), B) und/oder C)

- A)  $[\text{Cp}^*\text{MH}_2]_2$ ;  $(\text{Cp}^*)_2\text{MH}_2$   
 B)  $\text{BR}^3\text{R}^4\text{R}^5$  und/oder  
 C)  $[\text{CPh}_3] \cdot [\text{BR}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9]^-$ ,

worin

$\text{Cp}^*$  ein gegebenenfalls substituierter Cyclopentadienylrest ist,

M für Titan, Zirkonium und Hafnium steht und

$\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8$  und  $\text{R}^9$  für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkyl oder  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$ -Cycloalkyl- oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_8$ -Arylgruppen, die ein- oder mehrfach durch Halogen, wie Chlor, Brom, Iod, substituiert sein können, stehen.

Als Isoolefine werden bevorzugt solche eingesetzt mit  $\text{R}^1 = \text{Methyl}$  und  $\text{R}^2 = \text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl und Propyl. Besonders bevorzugt sind Isobuten und 2-Methylbuten-1, insbesondere Isobuten. Als konjugierte oder nichtkonjugierte Diene sind bevorzugt solche mit 4 bis 10, insbesondere 4 bis 6 C-Atomen, wie Isopren, 2,3-Dimethylbutadien, Methylcyclopentadien und Limonen, bevorzugt Isopren, Piperylen und 2,3-Dimethylbutadien, insbesondere Isopren.

Als weitere copolymerisierbare ein- oder mehrfach ungesättigte organische Verbindungen mit bevorzugt 4 bis 10 Kohlenstoffatomen sind für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet: Styrol, p-Methylstyrol und Divinylbenzol, besonders bevorzugt Divinylbenzol.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die konjugierten oder nichtkonjugierten Diene und/oder die ein- oder mehrfach ungesättigten, organischen Verbindungen in Mengen von 0,01 bis 20 mol-%, bevorzugt in Mengen von 1 bis 10 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, copolymerisiert, wobei die Diene und die ein- oder mehrfach ungesättigten organischen Verbindungen in jedem Mischungsverhältnis untereinander copolymerisiert werden können.

Die erfindungsgemäße Polymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, Suspension oder in der Gasphase kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, bei einer Temperatur von  $-100^\circ\text{C}$  bis  $+100^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $-100^\circ\text{C}$  bis  $+50^\circ\text{C}$ , und einem Druck von 0,1 bis 100 bar, bevorzugt 1 bis 50 bar, durchgeführt.

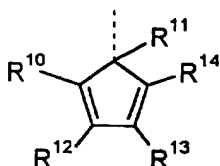
Dabei wird die Initiator Komponente A) in einer Konzentration von  $10^{-3}$  bis  $10^{-7}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  mol/l Reaktorvolumen, eingesetzt.

Die Initiator Komponente B) und/oder C) wird in einem molaren Verhältnis zur Komponente A) von 1 : 100 bis  $10^4$  : 1, bevorzugt von 1 : 10 bis 100 : 1, ganz besonders bevorzugt von 1 : 1 bis 10 : 1 eingesetzt (Komponente B und/oder C): (Komponente A).

Als gegebenenfalls substituierte Cyclopentadienylreste  $\text{Cp}^*$  der Komponente A) kommen insbesondere in Frage solche der nachstehenden Formel:

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (UNTO)

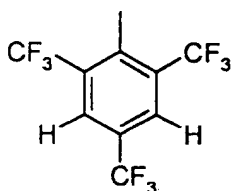


worin

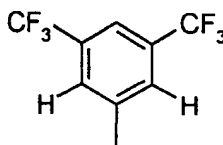
$R^{10}$  bis  $R^{14}$  gleich oder verschieden sind und stehen für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl substituiert sein kann,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl oder -Arylalkyl oder  $Si(R^{15})_3$ , mit  $R^{15}$  für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, ganz besonders bevorzugt mit  $R^{15}$  für Methyl. Als Reste  $R^{10}$  bis  $R^{14}$  der Cyclopentadienylreste kommt insbesondere der Methylrest in Frage.

Insbesondere werden als Komponente A) des Initiatorsystems eingesetzt:  $[(Cp^*)_2ZrH_2]_2$  und/oder  $(Cp^*)_2ZrH_2$ .

Als Komponente B) und/oder C) kommen insbesondere solche Borverbindungen oder deren Tritylsalze in Frage, in denen  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  für  $C_6F_5$  stehen. Ebenfalls in Frage kommen Arylreste mit  $CF_3$ -Substitution, wie



und



Die Zugabe der Initiatorbestandteile zum Monomergemisch kann gleichzeitig oder nacheinander, kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Initiatorbestandteile können auch präformiert werden. Unter Präformierung versteht man die Alterung der Initiatorbestandteile in Abwesenheit des einzusetzenden Monomeren.

Die erfindungsgemäße Polymerisation wird bevorzugt in Lösung- oder Suspension durchgeführt. Als Lösungs- oder Suspensionsmittel kommen solche organische Lösungs- oder Suspensionsmittel in Frage, die sich unter den Reaktionsbedingungen inert verhalten, wie Hexan, Cyclohexan oder Pentan, bevorzugt Hexan. Möglich ist auch der Einsatz von chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Methylchlorid.

Die günstigste Menge an Lösungs- und/oder Suspensionsmitteln kann leicht durch entsprechende Vorversuche ermittelt werden. Sie beträgt im allgemeinen 60 bis 95 Vol.-%, bezogen auf die Summe aus Lösungs- oder Suspensionsmittel und Monomer.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

Der auf Reaktionstemperatur gekühlte Reaktor wird z. B. mit gereinigtem Lösungsmittel und den Monomeren beschickt. Nach Temperieren des Reaktors auf die gewünschte Reaktionstemperatur wird ein kleiner Teil der Initiatorbestandteile B) zudosiert und mit der Monomermischung gerührt. Anschließend werden die Initiatorbestandteile A) und der Rest der Initiatorbestandteile B) zudosiert und der Reaktorinhalt kräftig gerührt. Alle Manipulationen werden unter Schutzgas durchgeführt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird z. B. mit 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, gelöst in Ethanol, abgestoppt. Der Reaktor wird entspannt, die anfallende Lösung oder Suspension des Polymeren auf die übliche Art und Weise durch Strippen aufgearbeitet oder, falls gewünscht, die Polymerlösung in einer nachfolgenden Reaktion einer Halogenierung zugeführt. Auf diese Art und Weise kann das erhaltene Polymer direkt funktionalisiert, d. h. halogeniert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein neues Initiatorsystem, das insbesondere geeignet ist zur Polymerisation von Isoolefinen.

Das Initiatorsystem besteht aus:

- A)  $[Cp^*_2MH_2]_2$ ;  $(Cp^*)_2MH_2$
- B)  $BR^3R^4R^5$  und/oder
- C)  $[CPh_3]^+[BR^6R^7R^8R^9]^-$ ,

worin

$Cp^*$  ein gegebenenfalls substituierter Cyclopentadienylrest ist,

M für Titan, Zirkonium und Hafnium steht und

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl- oder  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl- oder  $C_6$ - $C_8$ -Arylgruppen, die ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können, stehen.

Die Komponente A) des neuen Initiatorsystems ist beispielsweise bekannt aus A. M. Larsson, R. Choukroun, J. Jaud, Organometallics 1993, 12, 3216.

Die Komponenten B) und C) des neuen Initiatorsystems sind bekannt z. B. aus US 5 448 001.

#### Beispiele

#### Allgemeine Beschreibung der Polymerisationsversuche

Die Polymerisation wird in einem Glasreaktor durchgeführt. Dazu wurde zuerst das Isobuten einkondensiert und gegebenenfalls das Comonomer dazugegeben. In einem separaten Gefäß wurde ein Aliquot der Initiatorbestandteile B)

oder C) in Methylenchlorid vorgelegt und mit der Initiator-Komponente A) versetzt. Die Initiator-Mischung wurde bis zur Zugabe zur Monomermischung bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gehalten. Die Polymerisation wurde durch Zugabe der Initiator-Mischung gestartet und nach 30 min mit Methanol abgestoppt, das Polymer ausgefällt und bei  $80^{\circ}\text{C}$  24 Stunden getrocknet.

Die Darstellung der Komponente A) erfolgte entsprechend der Vorschrift von Larssonneur et al. (siehe oben).

### Polymerisationsbeispiele

#### a) Massepolymerisation

Bsp.	Initiator	[Metall]/ $\mu\text{mol}$	[B]/ $\mu\text{mol}$	Isobuten ml	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Ausbeute (g)	$M_w^{\#}$	$M_n^{\#}$
1	$\text{Cp}^*\text{ZrH}_2$	33	33	100	-78	40	465	52,3
2	$\text{Cp}^*\text{ZrH}_2$	50	30	100	-35	17	204	83,3

\*) =  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCp}$ ; #) = kg/mol

#### b) Slurypolymerisation

##### ba) Homopolymerisation

Bsp.	Initiator	[Metall]/ $\mu\text{mol}$	[B]/ $\mu\text{mol}$	Isobuten ml	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Ausbeute (g)	$M_w^{\#}$	$M_n^{\#}$
3	$\text{Cp}^*\text{ZrH}_2$	50	50	20	-78	7,7	2680	351
4	$\text{Cp}^*\text{ZrH}_2$	50	50	20	-50	10	n.b.	n.b.
25	$\text{Cp}^*\text{ZrH}_2$	50	30	20	-35	8,5	138	70,3

Lösungsmittel: Dichlormethan: 80 ml; \*) =  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCp}$ ; #) = kg/mol

##### bb) Copolymerisation

Bsp.	Initiator	[Metall]/ $\mu\text{mol}$	[B]/ $\mu\text{mol}$	Isobuten ml	Isopren ml	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Ausbeute (g)	$M_w^{\#}$	$M_n^{\#}$
6	$\text{Cp}^*\text{ZrH}_2$	50	50	20	0,4	-78	9,5	566	217
7	$\text{Cp}^*\text{ZrH}_2$	50	50	20	0,4	-60	3,6	547	219
8	$\text{Cp}^*\text{ZrH}_2$	50	30	20	0,4	-35	6,5	174	82,5

Lösungsmittel: Dichlormethan: 83 ml; \*) =  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCp}$ ; #) = kg/mol

Wie aus den Beispielen 5 und 8 zu erkennen ist, tritt bei Verwendung von Initiatoren, die Gegenstand dieser Erfindung sind, der Molekulargewichts-erniedrigende Effekt des Comonomeren bei höheren Temperaturen nicht auf.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisooolefinen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Isoolefine der Formel  $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{R}^2$  mit  $\text{R}^1$  für Methyl und  $\text{R}^2$  für  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl oder  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -Cycloalkyl, gegebenenfalls mit konjugierten oder nichtkonjugierten Dienen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder kationisch polymerisierbaren, ein- oder mehrfach ungesättigten Verbindungen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, bei Temperaturen von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $+100^{\circ}\text{C}$  und Drücken von 0,1 bis 100 bar in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase polymerisiert in Gegenwart von Initiatorsystemen bestehend aus den Komponenten A), B) und/oder C):

A)  $[\text{Cp}^*\text{ZrMH}_2]_2$ ;  $(\text{Cp}^*)_2\text{MH}_2$

- B)  $BR^3R^4R^5$  und/oder  
 C)  $[CPh_3] \cdot [BR^6R^7R^8R^9]^-$ ,

worin

$Cp^*$  ein gegebenenfalls substituierter Cyclopentadienylrest ist,

M für Titan, Zirkonium und Hafnium stehen kann und

$R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  und  $R^9$  für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl- oder  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl- oder  $C_6$ - $C_8$ -Arylgruppen, die ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können, stehen. 5

2. Neue Initiatorsysteme zur Polymerisation von Isoolefinen bestehend aus Komponenten A), B) und/oder C):

A)  $[Cp^*_2MH_2]_2; (Cp^*)_2MH_2$

B)  $BR^3R^4R^5$  und/oder

C)  $[CPh_3] \cdot [BR^6R^7R^8R^9]^-$ ,

worin

$Cp^*$  ein gegebenenfalls substituierter Cyclopentadienylrest ist,

M für Titan, Zirkonium und Hafnium stehen kann und

$R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  und  $R^9$  für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl- oder  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl- oder  $C_6$ - $C_8$ -Arylgruppen, die ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können, stehen. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

BEST AVAILABLE COP

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (U.S.)